

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-071114

(43)Date of publication of application : 16.03.1999

(51)Int.Cl.

C01G 45/00

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 4/58

(21)Application number : 10-123369

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 06.05.1998

(72)Inventor : KANAI HIROYUKI

(30)Priority

Priority number : 09167262 Priority date : 24.06.1997 Priority country : JP

**(54) PRODUCTION OF ACTIVE MATERIAL OF POSITIVE ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERY**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing an active material of a positive electrode for a nonaqueous electrolyte secondary battery, especially a lithium ion secondary battery, excellent in durability in cycling and hardly deteriorating charge and discharge characteristics.

**SOLUTION:** At least one of a hydroxide, an oxyhydroxide or an oxide of a nonmanganese metallic element selected from aluminum, magnesium, vanadium, chromium, iron, cobalt, nickel and zinc is made to adhere to the surface of a powder comprising a lithium manganese compound oxide represented by the formula  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{2-x}\text{O}_z$  [M denotes a nonmanganese element; (x), (y) and (z) denote each a number within the range of  $0.5 < (x) \leq 1.2$ ;  $0 < (y) \leq 0.2$  and  $3.8 < (z) \leq 4.2$ ] and the resultant powder is then heated. The adhesion of at least one of the hydroxide, oxyhydroxide or oxide is carried out by reacting an aqueous solution containing the salt of the nonmanganese metallic element with an alkali consisting essentially of sodium hydroxide or potassium hydroxide or a salt thereof with a weak acid.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-71114

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月16日

|                            |                  |                         |
|----------------------------|------------------|-------------------------|
| (51) Int.Cl. <sup>5</sup>  | 識別記号             | F I                     |
| C 0 1 G 45/00              |                  | C 0 1 G 45/00           |
| H 0 1 M 4/02               |                  | H 0 1 M 4/02            |
| 4/04                       |                  | C                       |
| 4/58                       |                  | A                       |
|                            |                  | 4/04                    |
|                            |                  | 4/58                    |
| 審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 5 頁) |                  |                         |
| (21) 出願番号                  | 特願平10-123369     | (71) 出願人 000000918      |
| (22) 出願日                   | 平成10年(1998) 5月6日 | 花王株式会社                  |
| (31) 優先権主張番号               | 特願平9-167262      | 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号   |
| (32) 優先日                   | 平9(1997) 6月24日   | (72) 発明者 金井 宏行          |
| (33) 優先権主張国                | 日本 (J P)         | 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研   |
|                            |                  | 究所内                     |
|                            |                  | (74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名) |

## (54) 【発明の名称】 二次電池用正極活物質の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 サイクル耐久性に優れ、しかも充放電特性の劣化も少ない、非水電解液二次電池、特にリチウムイオン二次電池用電極活物質の製造方法の提供。

【解決手段】 一般式： $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_z$  [式中、Mは非マンガン金属元素を示し、x、y、zは、それぞれ $0.5 < x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.2$ 、 $3.8 < z \leq 4.2$ の範囲の数を示す]で表されるリチウムマンガン複合酸化物からなる粉体の表面に、アルミニウム、マグネシウム、バナジウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル及び亜鉛から選ばれる非マンガン金属元素の水酸化物、オキシ水酸化物又は酸化物の少なくとも1種を被着させ、これを加熱する。被着は、非マンガン金属元素の塩を含む水溶液に、水酸化ナトリウムもしくは水酸化カリウム又はこれらの弱酸塩を主たる成分として含むアルカリを作用させることにより行われる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式： $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_z\text{O}_y$ 、

式中、Mは非マンガン金属元素を示し、 $x, y, z$ は、それぞれ $0.5 < x \leq 1.2$ ,  $0 \leq y \leq 0.2$ ,  $3.8 < z \leq 4.2$ の範囲の数を示す。】で表されるリチウムマンガン複合酸化物からなる粉体の表面に、非マンガン金属元素の水酸化物、オキシ水酸化物又は酸化物の少なくとも1種を被着させ、次いで加熱することからなり、前記被着が、非マンガン金属元素の塩を含む水溶液に、水酸化ナトリウムもしくは水酸化カリウム又はこれらの弱酸塩を主たる成分として含むアルカリを作用させることにより行われることを特徴とする、二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項2】 前記非マンガン金属元素が、アルミニウム、マグネシウム、バナジウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル及び亜鉛からなる群より選ばれる。請求項1の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二次電池、特にリチウムイオン二次電池の正極活物質の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウムイオン二次電池は、従来の主流であるニッケルカドミウム二次電池や、ニッケル水素二次電池などに比較して、高い体積エネルギー密度を有している。こうした長は、現今の携帯用電子機器に対する小型化、軽量化といった要請の下で注目を集めており、リチウムイオン二次電池は携帯用パソコンや携帯電話の電源として採用が急速に広がっている。

【0003】現在市販されているリチウムイオン二次電池では、正極活物質に $\text{LiCoO}_2$ で表されるリチウムコバルト複合酸化物が用いられている。しかし、 $\text{LiCoO}_2$ は原材料となるコバルト鉱物の資源量が少なく、その結果、ニッケル水素などの従来の二次電池よりも材料コストが高め、かなり高価となる不具合がある。また将来的に大量に消費されることになれば、コバルト化合物によって環境に対する負荷が大きくなることも指摘されている。

【0004】このため、 $\text{LiCoO}_2$ を代替する正極活物質として、 $\text{LiNiO}_2$ で表されるリチウムニッケル複合酸化物、および $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ で表されるリチウムマンガン複合酸化物が検討されている。これらのうち、特にリチウムマンガン複合酸化物は、原材料となるマンガン鉱物の資源量が豊富であり、材料コストが安価であるという利点がある。また環境に対する負荷も、コバルトなどに比較して小さい。さらに充放電電位、充放電容量においても現行の $\text{LiCoO}_2$ に匹敵するものであるため、 $\text{LiCoO}_2$ を代替する上で最も適した正極活物質であると考えられている。

2

【0005】しかしながら、リチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として用いた二次電池は、充放電サイクル耐久特性が充分でない。すなわち、繰り返し充放電を行うと、電池の充放電電気容量が劣化するという難点がある。この現象は、例えばGumowらによる論文(R.J.Gumow, A.de Kock, M.M.Thackeray, Solid State Ionic s, Vol.69, pp.59-67 (1994))に記載されているように、リチウムマンガン複合酸化物に関する以下の性質に由来するものと考えられる。

【0006】その第一は、特に電池の放電時に、電極表面において、下式の不均化反応



が生じ、その結果生成する $\text{Mn}^{2+}$ イオンが電解液中へ溶出するという性質である。これは不可逆反応であり、従って、 $\text{Mn}^{2+}$ イオンが電解液中へ溶出すると、リチウムマンガン複合酸化物物結晶は劣化することになる。

【0007】第二のものは、同様の放電状態において、Jahn-Teller効果に起因する正方ひずみが結晶中に生じるという性質である。これも、一般に結晶の劣化をもたらす。充放電サイクルの進行に伴う充放電容量の低下を生じさせる。

【0008】リチウムマンガン複合酸化物のこれらの欠点を改善し、それを用いた二次電池の充放電サイクル耐久特性を向上させるために、マンガンの一部を他元素で置き換えて得られる、式： $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{4-y}\text{O}_y$ 、【式中、Mは、Ti, Ge, Fe, Co, Cr, Zn, Ni, Al等の金属元素を示し、 $x$ は $0 < x \leq 1$ を示し、 $y$ は $0 < y \leq 1$ を示す。】で表されるスピネル化合物の使用が提案されている（例えば、J.M.Tarascon, D.Guyomard, Electrochem. Soc., Vol.139, p.937 (1991)）。実際に、コバルトを含め、これらの金属元素で置換されてなるリチウムマンガン複合酸化物を用いた二次電池は、何れも元のリチウムマンガン複合酸化物二次電池に比較して、その充放電サイクル耐久特性が向上することが報告されている（例えば、李ら、第36回電池討論会(1995年9月12-14日、電気化学協会主催、京都)予稿集p.181)。しかしながら、このようにマンガン系を非マンガン金属元素で置換した二次電池では、サイクル耐久性の改善には有効であっても、初期充放電電気量の低下を生ずることが指摘されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上記の点に関して本発明者は、マンガン系をコバルト等の非マンガン金属元素で置換したリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として用いる場合、非マンガン金属元素がリチウムマンガン複合酸化物微粒子の表層部分に存在すると、充放電容量の大きな低下を招くこととなり、サイクル耐久性を改善しうることを見いだした。またそのように改良されたリチウムマンガン複合酸化物微粒子は、マンガン及び非マンガン成分を対応する塩の水溶液から水酸化リチウムに

よる中和の方法でリチウムマンガン酸化物表面に析出、被着せしめ、水酸化リチウムあるいはリチウムの塩（例えば硝酸リチウムなど）を加えて焼成することにより、目的とする構造のものが得られることを見いだしている。

【0010】上記のように、中和によりマンガン及び非マンガン成分を析出させるためのアルカリ試薬として水酸化リチウムを用いることは、反応系を他元素により汚染させないという観点から好ましいものである。しかしながら、この中和操作によって生ずるリチウム塩などのようにして処理するかという問題や、また水酸化リチウムのコストが合成コストを引き上げることになるという材料コスト面の問題など、実施に際して好ましくない面も考えられる。本発明の課題は、これらの問題点に対処することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の中和操作に用いるアルカリ試薬として、水酸化リチウムでなく水酸化ナトリウムもしくは水酸化カリウム、又はこれらの弱酸塩を用いた場合であっても、これにより得られる粉体を加熱することにより、反応系を汚染したり生成物の特性を劣化させたりすることなしに、所望の正極活性物質を合成できることを見だし、本発明を完成させたものである。

【0012】即ち本発明は、一般式： $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_z$

【式中、Mは非マンガン金属元素を示し、x、y、zは、それぞれ $0.5 < x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $3.8 < z \leq 4.2$ の範囲の数を示す。】で表されるリチウムマンガン複合酸化物からなる粉体の表面に、非マンガン金属元素の水酸化物、オキシ水酸化物又は酸化物の少なくとも1種を被着させ、次いで加熱することからなり、前記被着が、非マンガン金属元素の塩を含む水溶液に、水酸化ナトリウムもしくは水酸化カリウム又はこれらの弱酸塩を主たる成分として含むアルカリを作用させることにより行われることを特徴とする、二次電池用正極活性物質の製造方法を提供するものである。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の正極活性物質の製造に用いるリチウムマンガン複合酸化物粉体は、一般式： $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_z$ 【式中、Mは非マンガン金属元素を示し、x、y、zは、それぞれ $0.5 < x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $3.8 < z \leq 4.2$ の範囲の数を示す。】で表されるものであり、特に、スピネル構造を有する複合酸化物を構成成分として含むことが好ましい。非マンガン金属元素は一般に、アルミニウム、マグネシウム、バナジウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル及び亜鉛からなる群より選ばれる。

【0014】本発明によれば、非マンガン金属元素の水酸化物、オキシ水酸化物又は酸化物は、アルカリを作用させることによって、上記リチウムマンガン複合酸化物粉体の表面に被着させる。ここでアルカリとしては、水

酸化ナトリウムもしくは水酸化カリウム、又はこれらの弱酸塩を主たる成分として含むものが用いられる。ここで、アルカリ試薬としては他に、アンモニアを使うことも考えられる。しかしながら、その場合には非マンガン金属元素とマンガンの一部がアンモニア錯イオンを形成し、そのため非マンガン成分の総てが材料表面に被着されるのではなく、一部が溶液中に残留してしまうという懸点がある。

【0015】アルカリを作用させることによる被着は、例えば上記リチウムマンガン複合酸化物粉体を、少なくとも1種の非マンガン金属元素の水溶性塩（例えば塩化コバルトが例示される）の水溶液中に懸濁し、攪拌しながらアルカリ試薬の水溶液を滴下し、中和に至るることによって行われ得る。この場合に水溶液中には、マンガン塩を共存させておくこともできる。また、アルカリの滴下は空気又は酸素を吹き込みながら行うこともできる。リチウムマンガン複合酸化物粉体の表面に被着させる非マンガン金属元素の量は、リチウムマンガン複合酸化物中のマンガンの1モルに対して0.1モル以下でよく、0.002～0.05モル程度が最も好ましい。中和の後、懸濁液を濾過、水洗し、乾燥することにより、非マンガン金属元素を表面に被着したリチウムマンガン複合酸化物が得られる。

【0016】なお、非マンガン金属元素を水酸化物、オキシ水酸化物又は酸化物の形で粉体表面に被着させるのではなく、単にそれらの塩の形で、例えばこれらの塩の溶液にリチウムマンガン複合酸化物の粉体を懸濁し、この懸濁液をロータリーエバポレーターなどを用いて乾燥させることによって、粉体表面に非マンガン金属元素を堆積させることも考えられるが、この場合は各粉体粒子に対して非マンガン金属元素を均一に堆積することに技術上の困難性がある。

【0017】被着後に加熱が行われるが、これは被着された粉体をそのまま加熱してもよく、或いはこれを水酸化リチウム又はリチウムを含む化合物と混合し、共に加熱することによってもよい。リチウムを含む化合物の例としては、硝酸リチウムや炭酸リチウムが挙げられる。混合比は、被着された非マンガン金属元素又はマンガ及び非マンガン金属元素1モル量に対し、水酸化リチウム又はリチウムを含む化合物が0.5モル量となる程度が好ましい。加熱温度は好ましくは300℃以上750℃以下であり、加熱時間は一般に0.5から10時間程度である。加熱温度が低すぎたり加熱時間が短すぎたりすると、非マンガン金属成分が粒子中への拡散が十分でない場合があり、また加熱温度が高すぎたり加熱時間が長すぎたりすると、非マンガン金属成分が粒子中に完全に均一に拡散してしまうおそれがある。

【0018】

【実施例】以下に実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されるもの

でないことは言うまでもない。なお以下の記載において「部」は重量部を意味する。

#### 【0019】実施例1

市販のオキシ水酸化マンガン800部、水酸化リチウム1水合物193部を混合し、これに圧力を加えて錠剤に成型した後、750℃で72時間保持した。得られたリチウムマンガン複合酸化物の50部を溶解した後、塩化コバルト6水合物4.4部、塩化マンガン4水合物5.5部を含む水溶液(700部)中に懸濁し、攪拌下に空気を吹き込みながら、4%水酸化カリウム水溶液を滴下して、2時間かけて中和させた。中和後、懸濁液を濾過し、イオン交換水で十分に洗浄し、空気中で105℃のオーブンをういて乾燥させた。これにより、表面にコバルトが被着されたリチウムマンガン複合酸化物を得た。このリチウムマンガン複合酸化物10部を水酸化リチウム1水合物0.18部と混合し、600℃で1時間保持することにより、電極活物質を得た。

【0020】得られた電極活物質を塩酸に溶解し、溶液のマンガ元素とカリウム元素の比を定量したところ、K/Mnのモル比において0.005以下であり、合成過程のカリウムイオンはマンガン酸リチウムのリチウムイオンとのイオン交換能を持たないことが確認された。

【0021】電極活物質としての特性評価は以下の手順により行った。活物質、即ち上記のようにして得られたリチウムマンガン複合酸化物を1.5部と、グラファイト1部、アセチレンブラック1部、ポリフッ化ビニリデン1.5部、N-メチルピロリジン35部を混合し、ボールミルで分散させた後、アルミ缶上に塗布し、乾燥した。

【0022】得られた塗膜を直径18mmの円に切り出して正極を作成した。この時1枚のサンプルにおける活物質の重量は約20mgであった。リチウム対極を用い、0.5mAの定電流条件下で、充放電特性を測定した。電極間のセパレーターにはポリエチレン多孔膜、電解液にはジメチルカーボネート/エチレンカーボネート(1/1(重量比))を混合液、電解質には過塩素酸リチウム(1mol/l)を用いた。

#### 【0023】実施例2

市販の炭酸マンガンを500部、水酸化リチウム1水合物86部を混合し、これに圧力を加えて錠剤に成型した後、750℃で72時間保持した。得られたリチウムマンガン酸化物のうち50部を、塩化コバルト6水合物4.4部、塩化マンガン4水合物5.5部を含む水溶液(700部)中に懸濁し、ホモミキサーを用いて分散させた。次いで攪拌下に空気を吹き込みながら、4%水酸化カリウム水溶液を滴下して、2時間かけて中和させた。その後懸濁液を濾過し、イオン交換水で十分に洗浄し、空気中で105℃のオーブンをういて乾燥させた。これにより、表面にコバルトが被着されたリチウムマンガン複合酸化物を得た。得られたリチウムマンガン複合酸化物の10部を水酸化リチウム1水合物0.18部と混合し、600℃で2時間保持する

ことにより、電極活物質を得た。得られた活物質について、実施例1と同様の方法を用いて、充放電特性の評価を行った。

#### 【0024】実施例3

電解二酸化マンガンを500部、水酸化リチウム(1水合物)140部を混合し、実施例2と同様に750℃に保ち、得られたリチウムマンガン酸化物( $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_2$ )のうち50部を、硝酸アルミニウム(9水合物)2部を溶解した水溶液500部中に攪拌・懸濁し、これに4%水酸化カリウム水溶液を滴下し、2時間かけて中和に至らせた。懸濁液を濾過し、イオン交換水で十分に洗浄し、空気中105℃のオーブンをういて乾燥させた。得られた粉末を、空気中750℃で12時間保持することにより、電極活物質を得た。得られた活物質について、実施例1と同様の方法を用いて、充放電特性の評価を行った。

#### 【0025】実施例4

実施例3の方法で得られたリチウムマンガン酸化物のうち50部を、硝酸クロム(9水合物)2.2部を溶解した水溶液500部中に攪拌・懸濁し、これに4%水酸化カリウム水溶液を滴下し、2時間かけて中和に至らせた。懸濁液を濾過し、イオン交換水で十分に洗浄し、空気中105℃のオーブンをういて乾燥させた。得られた粉末を、空気中600℃で7時間保持することにより、電極活物質を得た。得られた活物質について、実施例1と同様の方法を用いて、充放電特性の評価を行った。

#### 【0026】実施例5

実施例3の方法で得られたリチウムマンガン酸化物のうち50部を、硝酸ニッケル(6水合物)1.6部を溶解した水溶液500部中に攪拌・懸濁し、これに4%水酸化カリウム水溶液を滴下し、2時間かけて中和に至らせた。懸濁液を濾過し、イオン交換水で十分に洗浄し、空気中105℃のオーブンをういて乾燥させた。得られた粉末を、空気中600℃で7時間保持することにより、電極活物質を得た。得られた活物質について、実施例1と同様の方法を用いて充放電特性の評価を行った。

#### 【0027】実施例6

実施例3の方法で得られたリチウムマンガン酸化物のうち50部を、塩化第1鉄(4水合物)1.1部を溶解した水溶液500部中に攪拌・懸濁し、空気を通しながらこれに4%水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、2時間かけて中和に至らせた。懸濁液を濾過し、イオン交換水で十分に洗浄し、空気中105℃のオーブンをういて乾燥させた。得られた粉末を、空気中700℃で7時間保持することにより、電極活物質を得た。得られた活物質について、実施例1と同様の方法を用いて充放電特性の評価を行った。

#### 【0028】比較例1

実施例1と同じオキシ水酸化マンガンを800部、水酸化リチウム1水合物193部を混合し、これに圧力を加えて錠剤に成型した後、750℃で72時間保持した。得られたリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として、実施例

1と同様な方法を用いて電池を構成し、充放電特性の評価を行った。

【0029】比較例2

実施例1と同じオキシ水酸化マンガン80部、硝酸リチウム330部、硝酸コバルト8部を混合し、これに圧力を加えて錠剤に成型した後、750℃で72時間保持した。得られたリチウムマンガ複合酸化物を正極活物質として、実施例1と同様な方法を用いて電池を構成し、充放電特性の評価を行った。

【0030】比較例3

市販の炭酸マンガン500部、水酸化リチウム1水和物86部を混合し、これに圧力を加えて錠剤に成型した後、750℃で72時間保持した。得られたリチウムマンガ複合酸化物を正極活物質として、実施例1と同様な方法を用いて電池を構成し、充放電特性の評価を行った。

【0031】比較例4

市販の炭酸マンガン500部、硝酸リチウム160部、硝酸コバルト40部を混合し、圧力を加えて錠剤に成型した後、750℃で72時間保持した。得られたリチウムマンガ複合酸化物を正極活物質として、実施例1と同様な方法を用いて電池を構成し、充放電特性の評価を行った。

【0032】実施例7

実施例3の方法で得られたリチウムマンガ複合酸化物のうち50部を、硫酸亜鉛（7水和物）1.6部を溶解した水溶液500部に攪拌・懸濁し、4%水酸化カリウム水溶液を滴下し、2時間かけて中和に至らせた。懸濁液を濾過した後、イオン交換水で十分に洗浄し、空气中105℃のオーブンを用いて乾燥させた。得られた粉末を、空气中700℃で7時間保持することにより、電極活物質を得た。得られた活物質について、実施例1と同様な方法を用いて充放電特性の評価を行った。

【0033】実施例8

実施例3の方法で得られたリチウムマンガ複合酸化物のうち50部を、硫酸マグネシウム（7水和物）1.4部を溶解した水溶液500部に攪拌・懸濁し、これに4%水酸化カリウム水溶液を滴下し、2時間かけて中和に至らせた。

懸濁液を濾過し、イオン交換水で十分に洗浄し、空气中、105℃のオーブンを用いて乾燥させる。得られた粉末を、空气中700℃で7時間保持することにより、電極活物質を得た。得られた活物質について、実施例1と同様な方法を用いて充放電特性の評価を行った。

【0034】以上により評価した結果について表1に示した。

【0035】

表1】

|      | 初期放電容量 | 50サイクル時放電容量 |
|------|--------|-------------|
| 実施例1 | 95     | 0.97        |
| 実施例2 | 96     | 0.95        |
| 実施例3 | 97     | 0.97        |
| 実施例4 | 98     | 0.97        |
| 実施例5 | 95     | 0.98        |
| 実施例6 | 95     | 0.98        |
| 実施例7 | 95     | 0.97        |
| 実施例8 | 97     | 0.97        |
| 比較例1 | 100    | 0.73        |
| 比較例2 | 87     | 0.92        |
| 比較例3 | 100    | 0.70        |
| 比較例4 | 85     | 0.80        |

【0036】

【発明の効果】表1の結果からも理解されるように、本発明により得られる電極活物質は、非マンガ金属元素を含まないリチウムマンガ複合酸化物を活物質とする場合に比べてサイクル耐久性に優れると共に、非マンガ金属元素が表面に被着されていないリチウムマンガ複合酸化物を活物質とする場合と比較して充放電容量の実用特性において優れている。